

Verfahren zur Herstellung eines mit Titandioxid pigmentierten Polyamids

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids, nach einem solchen Verfahren erhältliche Polyamide und die Verwendung solcher Polyamide als Masterbatch zur Einfärbung oder Mattierung von Polymeren.

- 10 Die Verwendung von Titandioxid zur Mattierung oder Einfärbung von Polyamiden ist allgemein bekannt.

- 15 Dabei ist es allgemein wünschenswert, dass das Titandioxid in möglichst fein und gleichmäßig dispergierter Form vorliegt und die durch Einfärbung oder Mattierung mit Titandioxid erhaltenen Polyamide bei der weiteren Verarbeitung, beispielsweise beim Verspinnen, eine möglichst geringe Abrasivität, hervorgerufen insbesondere durch die Titandioxid-Pigmente, aufweisen.

Zum Einbringen der Titandioxid-Pigmente in das Polyamid sind verschiedene Techniken bekannt.

- 20 So beschreibt Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1995, Seite 629-630, Kapitel 6.8 und 6.8.1., die Zugabe von Titandioxid zu Beginn der Polymerisation oder die Zugabe eines Masterbatches, also einem Polyamid mit hohem Titandioxid-Gehalt, zu dem zu polymerisierenden, im wesentlichen Titandioxid-freien Hauptstrom, zum Zweck der Mattierung von Polyamiden.

- 25 Aus EP-A-70 452 ist das Einkneten des Titandioxids in Caprolactam mit anschließendem Verkneten mit Wasser, Aufschlännen der erhaltenen Paste mit Wasser, Sedimentieren der groben Titandioxid-Partikel und Dekantieren von dem sedimentierten Anteil bekannt.

- 30 Diese Verfahren zur Herstellung von mit Titandioxid pigmentierten Polymeren sind immer noch nicht befriedigend und eine weitere Verbesserung wünschenswert.

- 35 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, dass die Herstellung von mit Titandioxid pigmentierten Polyamiden mit verbesserten Eigenschaften auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids, dadurch gekennzeichnet, dass man

2

Titandioxid-Pigmente in einer Ausgangsmischung enthaltend Wasser und Caprolactam mittels einer Vorrichtung dispergiert,

wobei die Vorrichtung

- 5 eine Dispergierkammer,
einen in dieser Dispergierkammer angeordneten scheibenförmigen Rotor,
einen in Verbindung mit dem Rotor in der Dispergierzone der Dispergierkammer angeordneten,
mit radialen Öffnungen versehenen Stator,
auf jeder Seite des Rotors einen Stoffeinlaß, vorzugsweise mit jeweils einem axialen Kanalab-
10 schnitt derart, dass die Zusammenführung der beiden Stoffströme im äußeren Randbereich der
Rotorscheibe angeordnet ist, und
einen Produktauslaß am äußeren Rand der Dispergierzone der Dispergierkammer,
aufweist,

- 15 indem man die Titandioxid-Pigmente durch einen der genannten Stoffeinlasse und die Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam durch den anderen der genannten Stoffeinlasse der Dispergierkammer zuführt und eine Produktmischung, enthaltend Wasser, Caprolactam und das eingesetzte Titandioxid-Pigment, über den Produktauslaß erhält,

- 20 und

die Produktmischung zu einem Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamid polymerisiert

gefunden.

25

Weiterhin wurden nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide und die Verwendung solcher Polyamide als Masterbatch zur Mattierung oder Einfärbung eines Polymers gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung eines Polyamids.

30

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyanthantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide ver-

35

standen (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

5

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer
10 Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.
15 on.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

20 Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-
25 Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere.

Als Monomere kommen

30

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₈ - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

35 Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

- 5 Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocaprinsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 10 Ester, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocaprinsäureester, beispielsweise 6-Aminocaprinsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

- 15 Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 20 Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C₈ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 25

- 30 Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin, mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 35 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

- 5 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 10 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 15 Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril, 20 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, 25 mit einer C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 30 Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 35 sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethyldiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure oder deren Gemische.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 66, führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide einen oder mehrere Kettenregler einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomeren eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amin-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomeren eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amin-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkancarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoesäure, Dicarbonsäuren, wie C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, Diamine, wie C₄-C₁₀-Alkandiamine, beispielsweise Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

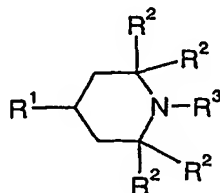
Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C₁-C₈-Alkoxy, COOH, C₂-C₆-Carbalkoxy, C₁-C₁₀-Acyloxy, oder C₁-C₈-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfoisophthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium oder Kalium-Salze, Sulfoisophthalsäureester, beispielsweise mit C₁-C₁₆-Alkanolen, oder Sulfoisophthalsäuremono- oder diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geeigneten, mindestens eine Amingruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethyldiamin oder 6-Aminocapronsäure.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 0,01 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Mol-%, insbesondere mindestens 0,2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 1,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,6 Mol-%, insbesondere höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

Vorteilhaft kann das Polyamid ein an die Polymerkette chemisch gebundenes sterisch gehindertes Piperidin-Derivat enthalten. Das Polyamid kann dabei als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat auch Gemische solcher sterisch gehinderter Piperidin-Derivat enthalten.

Bevorzugt kommen als sterisch gehindertes Piperidin-Derivate solche der Formel



wobei

R¹ für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe -(NH)R⁵, wobei R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe -(CH₂)_x(NH)R⁵, wo-

bei X für 1 bis 6 steht und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Gruppe - (CH₂)_YCOOH, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein -(CH₂)_YCOOH Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht, insbesondere für eine Gruppe -NH₂ steht,

5

R² für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

10

R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder O-R⁴ steht, wobei R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₇ Alkyl steht, insbesondere R³ für Wasserstoff steht,

in Betracht.

15

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

Besonders bevorzugt als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

20

Vorteilhaft kann man das sterisch gehinderte Piperidin-Derivat in Mengen von mindestens 0,01 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Mol-%, insbesondere mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

25

Vorteilhaft kann man das sterisch gehinderte Piperidin-Derivat in Mengen von höchstens 0,8 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,6 Mol-%, insbesondere höchstens 0,4 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

30

Solche Polyamide, die ein an die Polymerkette chemisch gebundenes sterisch gehindertes Piperidin-Derivat enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung solcher Polyamide sind beispielsweise in WO 95/28443, WO 97/05189, WO 98/50610, WO 99/46323, WO 99/48949, EP-A-822 275, EP-A-843 696 und den deutschen Anmeldungen 10030515.6, 10030512.1 und 10058291.5 beschrieben.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung von mit Titandioxid pigmentiertem Polyamid.

Das Titandioxid kann in allen möglichen Modifikationen, wie Anatas, Rutil oder Brookit, oder deren Gemische eingesetzt werden. Bevorzugt sind Anatas oder Rutil oder deren Gemische, insbesondere Anatas, wobei synthetischer Anatas üblicherweise herstellungsbedingt geringe Mengen an Rutil, beispielsweise bis zu 5 Gew.-% bezogen auf Gesamtgewicht, enthalten kann.

5

Die spezifische BET-Oberfläche des Titandioxids ist an sich nicht kritisch, wobei mit zunehmender BET-Oberfläche im allgemeinen die Reaktivität des Titandioxids, wie die sogenannte Kreidungswirkung, zunimmt, und andererseits mit abnehmender BET-Oberfläche im allgemeinen die durchschnittliche mittlere Partikelgröße zunimmt.

10

Für die Verwendung des Titandioxids als Mattierungs- oder Einfärbemittel ist einerseits eine geringe Kreidungswirkung, andererseits eine geringe Partikelgröße erwünscht.

15

Die für das jeweilige Polyamid und den jeweiligen Verwendungszweck optimale BET-Oberfläche kann durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

20

Zur Verminderung der Kreidungswirkung des Titandioxids, also zur Herabsetzung der photochemischen Aktivität hinsichtlich einer Zersetzung der umgebenden Polyamid-Matrix, kann das Titandioxid mit Verbindungen anderer Elemente, beispielsweise der Oxide, vorteilhaft von Mangan, Eisen, Antimon, Silizium oder Aluminium beschichtet sein.

Derartige Titandioxid-Pigmente sowie deren Herstellung sind allgemein bekannt und geeignete Titandioxid-Pigmente kommerziell erhältlich.

25

Erfindungsgemäß dispergiert man Titandioxid-Pigmente in einer Ausgangsmischung enthaltend Wasser und Caprolactam.

30

Vorteilhaft sollte in der Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam, das Mengenverhältnis zwischen Wasser und Caprolactam im Bereich von 50/50 bis 99/1, vorzugsweise von 80/20 bis 97/3, insbesondere von 93/7 bis 95/5 Masse/Masse liegen.

Die Ausgangsmischung kann vorteilhaft ein Dispergierhilfsmittel enthalten.

35

Als Dispergierhilfsmittel kommen Schutzkolloide und/oder Emulgatoren, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 – 420 bzw. S. 192 – 208 beschrieben werden, besonders bevorzugt Na_2HPO_4 (z.B. Dinatriumhydrogenphosphat – 12 Hydrat; Chem. Werke Bu-

denheim) sowie Na-Salze modifizierter Polyacrylsäuren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 4000 (z.B. Sokalan PA 20 PN; BASF) oder deren Gemische in Betracht.

Das Dispergierhilfsmittel kann vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5,0, insbesondere von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsmischung, eingesetzt werden.

Die Ausgangsmischung kann in einer bevorzugten Ausführungsform neben Caprolactam weitere der oben genannten, zur Bildung von Polyamiden geeignete Monomere, Kettenregler oder Piperidinderivate, oder deren Gemische enthalten.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Ausgangsmischung Caprolactam als einziges zur Bildung von Polyamid geeignetes Monomer. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Ausgangsmischung keines der genannten Piperidinderivate. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Ausgangsmischung keinen der genannten Kettenregler.

15

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man Titandioxid-Pigment und die Ausgangsmischung in einem Mengenverhältnis im Bereich von 1 / 99 bis 50 / 50, vorzugsweise von 10 / 90 bis 40 / 60, insbesondere von 15 / 85 bis 25 / 75 Masse/Masse einsetzen.

20

Erfindungsgemäß dispergiert man Titandioxid-Pigmente in der Ausgangsmischung mittels einer Vorrichtung, die

eine Dispergierkammer,

25

einen in dieser Dispergierkammer angeordneten scheibenförmigen Rotor,
einen in Verbindung mit dem Rotor in der Dispergierzone der Dispergierkammer angeordneten, mit radialen Öffnungen versehenen Stator,
auf jeder Seite des Rotors einen Stoffeinlaß, vorzugsweise mit jeweils einem axialen Kanalabschnitt derart, dass die Zusammenführung der beiden Stoffströme im äußeren Randbereich der Rotorscheibe angeordnet ist, und
einen Produktauslaß am äußeren Rand der Dispergierzone der Dispergierkammer, aufweist.

30

Solche Vorrichtungen sind an sich bekannt. Bevorzugte Ausführungsformen geeigneter Vorrichtungen sind in WO 92/21436 und insbesondere bevorzugte Ausführungsformen geeigneter Vorrichtungen in WO 01/87474 beschrieben. Der Inhalt beider Schriften wird hiermit durch Zitierung in die vorliegende Beschreibung übernommen („incorporation-by-reference“).

35

Geeignete Vorrichtungen sind kommerziell erhältlich, beispielsweise die Maschinen der Typen TDS oder vorzugsweise Conti-TDS der Firma Ystral GmbH Maschinenbau + Prozesstechnik, Deutschland.

5

Erfindungsgemäß erhält man eine Produktmischung, indem man die Titandioxid-Pigmente durch einen der genannten Stoffeinlässe und die Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam durch den anderen der genannten Stoffeinlässe der Dispergierkammer zuführt und eine Produktmischung, enthaltend Wasser, Caprolactam und das eingesetzte Titandioxid-

10 Pigment, über den Produktauslaß erhält.

Die für den jeweiligen Maschinentyp und jeweils gewünschte Produktzusammensetzung optimalen Betriebsparameter können dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

15 Erfindungsgemäß polymerisiert man die Produktmischung zu einem Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamid.

Die Polymerisation kann vorteilhaft nach einem der oben für die Herstellung von Polyamiden genannten Verfahren erfolgen.

20

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man die Produktmischung vor der Polymerisation lagern, beispielsweise in einem Absetzkessel, wobei vorteilhaft Zeiten im Bereich von 1 bis 100 Stunden, insbesondere von 10 bis 50 Stunden in Betracht kommen, um in der Produktmischung gegebenenfalls enthaltene größere Titandioxid-Pigmente sedimentieren zu lassen.

25

Nach dem Sedimentieren kann man die für die Polymerisation bestimmte Mischung von der Oberfläche abnehmen, wie Abpumpen. Der Bodensatz kann vorteilhaft in die Dispergierung zurückgeführt werden.

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann vor der Polymerisation der Wasser-Gehalt der Produktmischung, insbesondere nach dem Sedimentieren der größeren Titandioxid-Pigmente, reduziert werden nach an sich bekannten Verfahren, wie durch Verdampfen. Weiterhin in einer bevorzugten Ausführungsform der Monomeren-Gehalt der Produktmischung vor der Polymerisation erhöht werden, indem weiteres Monomer, wie Caprolactam, zugesetzt wird.

35 Die Entfernung von Wasser und die Zugabe von weiterem Monomer kann kombiniert angewandt werden, wobei die Abtrennung von Wasser vor, nach oder während, vorzugsweise vor, der Monomer-Zugabe erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die Gehalte an Titandioxid, Polyamid-bildenden Komponenten und Wasser so einstellen, dass man als Produkt ein mit Titandioxid pigmentiertes Polyamid erhält, in dem der Titandioxid-Gehalt, bezogen auf Gesamtgewicht, im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 45, insbesondere von 8 bis 40 Gew.-% beträgt.

5

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyamide können vorteilhaft als Masterbatch zur Mattierung oder Einfärbung eines Polymers verwendet werden. Hierbei kommt insbesondere die Zugabe des Masterbatches in geschmolzener Form zu einem polymerbildende Monomere, wie Caprolactam im Fall von Polyamid 6, enthaltenden Hauptstrom während der Polymerisation in Betracht. Ebenso bevorzugt kommt die Zugabe des Masterbatches zu einem von dem Masterbatch abweichenden Polymer in Betracht, beispielsweise durch Coextrusion oder Einmischen als Schmelze.

10

Grundsätzlich können zur Einarbeitung der erfindungsgemäßen, mit Titandioxid pigmentierten Polyamide in Polymere die für die Einarbeitung von mit Titandioxid pigmentierten Polyamiden in Polymere an sich bekannten Verfahren angewandt werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, dass die im Polyamid enthaltenen Titandioxid-Pigmente eine mittlere durchschnittliche Partikelgröße, gemessen mittels Lichtmikroskopie an Dünnschnitten $< 1,2 \mu\text{m}$ und damit kleiner als die Partikelgröße in nach dem Stand der Technik hergestellten Polyamiden ist.

20

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens können den Beispielen entnommen werden.

25

Beispiele

Herstellung der Masterbatche

30 Beispiel 1

Mittels einer Wasserringpumpe (Conti-TDS, Firma Ystral GmbH Maschinenbau und Prozesstechnik, Deutschland), wurden aus 1000 kg/h Titandioxid (Hombitan LOCR-SM, Firma Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg), und 4100 kg/h einer Mischung enthaltend 93,8 Gew.-% Wasser, 6,0 Gew.-% Caprolactam und 0,2 Gew.-% Dispergiermittel (Sokalan PA 20 PN, Firma BASF AG), innerhalb von 2 h eine Suspension hergestellt und in einen Rührbehälter überführt und dort mittels einer Ringleitung im Kreis umgepumpt.

35

Anschließend wurde die Suspension in einen Absetzbehälter überführt und die größeren Titandioxid-Partikel innerhalb von 48 Stunden absetzen gelassen.

5 Aus dem Absetzbehälter wurden dann von der Oberfläche $3,5 \text{ m}^3$ Suspension in einen Vorratsbehälter gepumpt. Daraus werden 5 m^3 innerhalb von 5 h zu 2300 l flüssigem Caprolactam bei einer Temperatur von 125°C und einem Druck von 0,5 bar gegeben, wobei mit der Suspension zugeführtes Wasser verdampfte. Hierdurch stieg die Temperatur der Schmelze bis auf 152°C an.

10 Danach wurde die Suspension in einen zweiten, mit Diphyl beheizten Kessel überführt und unter weiterer Verdampfung von Wasser bei konstant 6 bar Kesseldruck bis auf 257°C aufgeheizt. Dann wurde der Druck innerhalb von 35 min. von 6 bar auf 0,03 bar abgesenkt.

15 Nach Stickstoffaufgabe wurde die Schmelze einer Unterwassergranulierung zugeführt und das Granulat getrocknet.

Beispiel 2

20 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Abweichung, dass anstelle von 5 m^3 Titandioxidhaltiger Suspension nur 2 m^3 und anstelle von 2300 l Caprolactam 3200 l Caprolactam eingesetzt wurden.

Vergleichsbeispiel

25 Es wurde ein Titandioxid-haltiges Polyamid gemäß EP-A-070 452, Beispiel hergestellt.

Verarbeitung der Masterbatche

a) Filtration

30

Die in Beispiel 1, Beispiel 2 und dem Vergleichsbeispiel erhaltenen Titandioxid-haltigen Polyamide wurden gemäß EP-A-070452 so mit Caprolactam abgemischt und polymerisiert, dass ein Polyamid mit einem Titandioxid-Gehalt von 1,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, erhalten wurde. Die durch mit Masterbatch gemäß Beispiel 1 bzw. 2 erhaltenen Polyamide werden im folgenden als Polyamid 1 bzw. 2 bezeichnet, das mit dem Masterbatch gemäß Vergleichsbeispiel erhaltene Polyamid als Vergleichspolyamid.

35

Die Mischungen wurden in der Schmelze bei einer Temperatur von 262°C bei einem Durchsatz von 3,7 g/min durch ein Filtervlies mit einer durchschnittlichen mittleren Porenweite von 10 µm über 12 Stunden jeweils sechsmal filtriert.

- 5 Der durchschnittliche mittlere Druckaufbau, bestimmt als Differenz zwischen Enddruck und Anfangsdruck vor dem Filter dividiert durch die durchgesetzte Menge, betrug im Falle von Polyamid 1 bzw. 2 jeweils ca. 7 bar/kg, während der Druckaufbau im Falle des Vergleichspolyamids 10 bar/kg betrug.

10 b) Abrasion

Aus Polyamid 1 bzw. 2 und Vergleichspolyamid wurde jeweils ein Garn mit dem Titer 44f12 dtex hergestellt.

- 15 50 km des Garns wurden je zweimal über ein Kupferblech (Krümmung: 90°, Zugkraft: 2cN; Geschwindigkeit: 150 m/min) gezogen.

Das Garn aus Polyamid 1 bzw. 2 wies eine durchschnittliche Abrasion von 3,8 mg / 100 km Garn auf, das Garn aus dem Vergleichspolyamid eine Abrasion von 4,2 mg / 100 km.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids, dadurch gekennzeichnet, dass man
5 Titandioxid-Pigmente in einer Ausgangsmischung enthaltend Wasser und Caprolactam mittels einer Vorrichtung dispergiert,

wobei die Vorrichtung
10 eine Dispergierkammer,
einen in dieser Dispergierkammer angeordneten scheibenförmigen Rotor,
einen in Verbindung mit dem Rotor in der Dispergierzone der Dispergierkammer angeordneten, mit radialen Öffnungen versehenen Stator,
auf jeder Seite des Rotors einen Stoffeinlass, vorzugsweise mit jeweils einem axialen Kanalabschnitt derart, dass die Zusammenführung der beiden Stoffströme im äußeren
15 Randbereich der Rotorscheibe angeordnet ist, und
einen Produktauslass am äußeren Rand der Dispergierzone der Dispergierkammer, aufweist,

20 indem man die Titandioxid-Pigmente durch einen der genannten Stoffeinlasse und die Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam durch den anderen der genannten Stoffeinlasse der Dispergierkammer zuführt und eine Produktmischung, enthaltend Wasser, Caprolactam und das eingesetzte Titandioxid-Pigment, über den Produktauslass erhält,

25 und

die Produktmischung zu einem Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamid polymerisiert.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ausgangsmischung zusätzlich ein Dispergierhilfsmittel enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man aus der Produktmischung vor oder während der Polymerisation Wasser entfernt.
- 35 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man der Produktmischung vor oder während der Polymerisation Caprolactam zusetzt.

5. Titandioxid-Pigmente enthaltendes Polyamid, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
6. Verwendung von nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 erhältlichen, Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids als Masterbatch zur Mattierung oder Einfärbung eines Polymers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/E/11574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/22 B01F7/00 B01F7/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 879 120 A (WEHR RUDOLF) 7 November 1989 (1989-11-07) claims 1-4; example 1	1-6
Y	WO 01/087474 A (JACOB HANS JOACHIM ; YSTRAL GMBH MASCHB & PROCESSTE (DE)) 22 November 2001 (2001-11-22) cited in the application claims 1-10	1-6
A	EP 0 070 452 A (BASF AG) 26 January 1983 (1983-01-26) cited in the application claims 1,2	1-6
A	US 4 710 535 A (VUILLEMEY GEORGES ET AL) 1 December 1987 (1987-12-01) claims 1,2,8	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2004

Date of mailing of the international search report

11/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No

PCT/EP/88/11574

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4879120	A	07-11-1989	DE	3730538 A1	30-03-1989
			CA	1329672 C	17-05-1994
			EP	0306872 A2	15-03-1989
			JP	1104618 A	21-04-1989
WO 0187474	A	22-11-2001	DE	10023694 A1	29-11-2001
			AT	255952 T	15-12-2003
			CA	2406040 A1	22-11-2001
			WO	0187474 A2	22-11-2001
			DE	50101144 D1	22-01-2004
			EP	1282465 A2	12-02-2003
			US	2003107948 A1	12-06-2003
EP 0070452	A	26-01-1983	DE	3128476 A1	03-02-1983
			CA	1180834 A1	08-01-1985
			DE	3262979 D1	15-05-1985
			EP	0070452 A1	26-01-1983
			US	4388425 A	14-06-1983
US 4710535	A	01-12-1987	FR	2583424 A1	19-12-1986
			BE	904912 A1	12-12-1986
			BR	8603013 A	17-03-1987
			CA	1276345 C	13-11-1990
			CH	667878 A5	15-11-1988
			CN	86103842 A ,B	31-12-1986
			DE	3619884 A1	18-12-1986
			ES	8801344 A1	01-03-1988
			GB	2176492 A ,B	31-12-1986
			IE	58476 B1	22-09-1993
			IN	167715 A1	08-12-1990
			IT	1191807 B	23-03-1988
			JP	7094603 B	11-10-1995
			JP	62043457 A	25-02-1987
			LU	86466 A1	13-01-1987
			NL	8601479 A ,B,	02-01-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentantrag

PCT/EU/11574

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/22 B01F7/00 B01F7/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 879 120 A (WEHR RUDOLF) 7. November 1989 (1989-11-07) Ansprüche 1-4; Beispiel 1	1-6
Y	WO 01/087474 A (JACOB HANS JOACHIM ; YSTRAL GMBH MASCHB & PROCESSTE (DE)) 22. November 2001 (2001-11-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10	1-6
A	EP 0 070 452 A (BASF AG) 26. Januar 1983 (1983-01-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2	1-6
A	US 4 710 535 A (VUILLEMEY GEORGES ET AL) 1. Dezember 1987 (1987-12-01) Ansprüche 1,2,8	1-6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

30. Januar 2004

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

11/02/2004

Nama und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Patentschein

PCT/E 3/11574

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4879120	A	07-11-1989	DE 3730538 A1	30-03-1989
			CA 1329672 C	17-05-1994
			EP 0306872 A2	15-03-1989
			JP 1104618 A	21-04-1989
WO 0187474	A	22-11-2001	DE 10023694 A1	29-11-2001
			AT 255952 T	15-12-2003
			CA 2406040 A1	22-11-2001
			WO 0187474 A2	22-11-2001
			DE 50101144 D1	22-01-2004
			EP 1282465 A2	12-02-2003
			US 2003107948 A1	12-06-2003
EP 0070452	A	26-01-1983	DE 3128476 A1	03-02-1983
			CA 1180834 A1	08-01-1985
			DE 3262979 D1	15-05-1985
			EP 0070452 A1	26-01-1983
			US 4388425 A	14-06-1983
US 4710535	A	01-12-1987	FR 2583424 A1	19-12-1986
			BE 904912 A1	12-12-1986
			BR 8603013 A	17-03-1987
			CA 1276345 C	13-11-1990
			CH 667878 A5	15-11-1988
			CN 86103842 A ,B	31-12-1986
			DE 3619884 A1	18-12-1986
			ES 8801344 A1	01-03-1988
			GB 2176492 A ,B	31-12-1986
			IE 58476 B1	22-09-1993
			IN 167715 A1	08-12-1990
			IT 1191807 B	23-03-1988
			JP 7094603 B	11-10-1995
			JP 62043457 A	25-02-1987
			LU 86466 A1	13-01-1987
			NL 8601479 A ,B,	02-01-1987